

Оксиды железа в процессах активации нуклеофильного ароматического замещения

Волков Е.М., Люткин А.С., Орлов В.Ю.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова 150000, Ярославль, ул. Советская, 14;
тел.: (4852) 47-82-98, e-mail: volkov-as@mail.ru

Исследован процесс образования дифениловых эфиров при взаимодействии нитрохлорбензола с феноксид-анионами при добавлении оксида железа (III). Рассмотрено влияние генезиса гематита на скорость протекания реакции. На основании полученных данных сделано предположение о природе воздействия добавок на протекание исследуемого процесса

Введение

Синтез диарилловых эфиров обычно осуществляют реакцией нитрогалогенбензолов (либо других активированных субстратов) с феноксид-анионами, которая протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr).

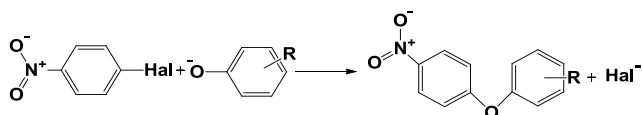


Схема 1

Чаще всего синтез ариловых эфиров, получая феноксида *in situ*¹⁻². Обычно депротонирующими агентами в этом случае служат карбонаты щелочных металлов. Необходимо отметить, что карбонат калия практически не растворим в апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО и др.), в которых обычно проводят синтез ариловых эфиров, и образуемая им гетерофаза оказывает существенное влияние на скорость и полноту протекания реакции нуклеофильного замещения³⁻⁴.

Для интенсификации реакции синтеза диарилловых эфиров (при генерации феноксида *in situ*) применяются самые различные подходы. В первую очередь, это физические методы – повышение интенсивности перемешивания, варьирование размера частиц твердой фазы⁴. Имеются примеры применения различных каталитических систем⁵.

Результаты и обсуждение

Нами, для исследования нуклеофильного ароматического замещения традиционных нуклеофилов (галогенов) О-нуклеофилами в качестве модельной была выбрана реакция 4-хлорнитробензола с фенолятом и крезолью (формируемыми *in situ* при взаимодействии реагента с карбонатом калия) и протекающая соответственно в присутствии твердой фазы.

В качестве железосодержащей твердофазной добавки был использован гематит – оксид железа (III). Установлено, что введение последнего в количестве 0,015 моль существенно ускоряет процесс образования 4-нитродифенилоксида (рис. 1, кривые 1 и 2).

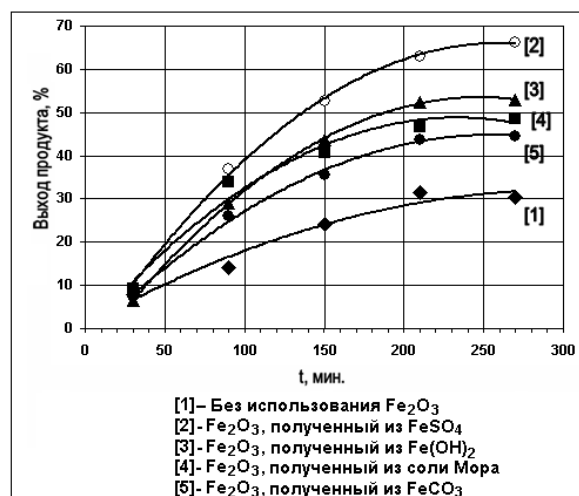


Рис. 1. Зависимость выхода конечного 4-нитродифенилоксида от времени протекания реакции при добавлении образцов гематита, имеющих различный генезис

Аналогичные результаты получены для взаимодействия 4-нитрохлорбензола с 4-хлорфенолятом, 4-нитрофенолятом и с пара-крезолью (рис. 2) Реакция с данными О-нуклеофилами проходит значительно интенсивнее, чем при использовании фенола, как при использовании добавок Fe_2O_3 так и без них. Присутствие заместителей незначительно снижает эффект добавления образцов гематита в реакционную систему, но тенденция промотирующего действия сохраняется.

В связи с тем, что протекание процесса в значительной степени определяется локализацией реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов, важнейшее значение приобретает генезис твердофазных образцов (рис.1). Последний определяет характер поверхности и, соответственно, локализацию активных центров.

Проведенные опыты с добавкой различных образцов гематита в реакционную систему паранитрохлорбензол-фенол-карбонат калия-ДМФА, показали, что внесение указанного твердофазного компонента ускоряют протекание процесса в различной степени. Наибольшее влияние на изучаемый процесс оказывает оксид железа (III), полученный из сульфата железа и прошедший

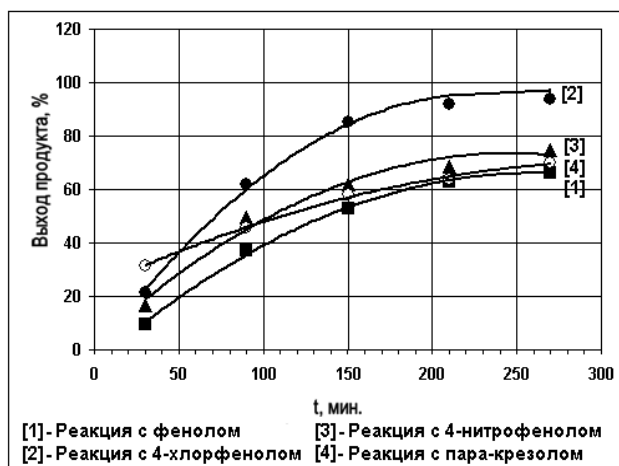


Рис. 2. Зависимость выхода продукта реакции от используемого *O*-нуклеофила и времени протекания реакции

дополнительную механическую обработку, поэтому дальнейшие исследования проводились именно с ним (рис. 1).

Нами было сделано предположение, что оксид железа производит активацию карбоната калия, что увеличивает его эффективность в процессе формирования феноксида за счет образования лабильных железосодержащих частиц на поверхности твердой фазы. Однако было установлено, что предварительное внесение в реактор карбоната калия с оксидом железа и перемешивание при $T = 125-130^{\circ}\text{C}$ в течении 1 часа до введения органических реагентов нивелирует эффект присутствия гематита (рис. 3).

Для понимания сути происходящих процессов необходимо рассмотрение роли карбонатов щелочных металлов при синтезе дифенилоксида. На вопрос, как происходит это взаимодействие с участием карбонатов, имеется несколько точек зрения^{3,6-10}.

Несмотря на различие в объяснениях, главное в чем сходятся авторы, это то, что ключевая стадия процесса протекает на границе раздела фаз.

Исследования реакционной массы методами электронной спектроскопии и потенциометрического титрования показали отсутствие в растворе как

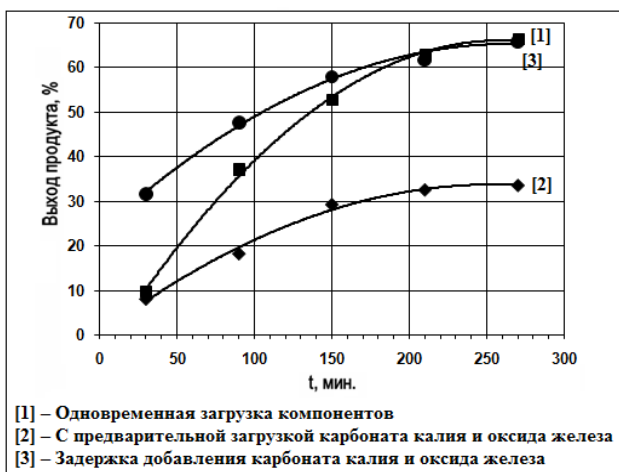


Рис. 3. Зависимость выхода конечного 4-нитродифенилоксида от времени протекания реакции и способа добавления компонентов

соединений железа, так и фенолята. Это позволяет предположить, что ключевые процессы, включая взаимодействие с субстратом, протекают на поверхности карбоната калия.

Предварительное объяснение наблюдаемого эффекта может быть следующим. Оксид железа выполняет вспомогательную роль, выступая в качестве промотора действия поташа. Этот эффект может заключаться в ионизирующем воздействии на кристаллическую решетку поташа в местах контакта фаз или за счет противодиффузии ионов калия и железа в приповерхностные слои решетки гематита и поташа соответственно. Предположительно это воздействие приводит к ослаблению связей К-О и Fe-О в кристаллических фазах. При этом эффект проявляется за счет образования лабильных, короткоживущих интермедиатов. Вероятнее всего, они представляют собой кластеры, состоящие из атомов железа, кислорода и калия.

Вероятность реализации такого кластера, то есть концентрация активных центров на поверхности твердой фазы, определяется рядом факторов. К ним можно отнести степень гомогенизации смеси карбоната калия с гематитом, зависящую не только от дисперсности компонентов, но и от адгезионных свойств гематита, которые в свою очередь определяются электрофизическими свойствами его поверхности. Это служит объяснением неодинакового промотирующего эффекта использованных образцов гематита, полученных разными способами в неравновесных условиях.

Таким образом, можно сделать предположение, что активирующее действие оказывают соответствующие центры на поверхности, которые, предположительно связаны с особенностями (в том числе и дефектами) структуры поверхности. Соответственно, влияние генезиса гематита объясняется характером и количеством дефектов его кристаллической решетки в различных образцах, определяющих его активность в процессах взаимодействия с карбонатом и формирования активных центров взаимодействия с фенолом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 4-хлорнитробензола с *O*-нуклеофилами проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром. Загружали карбонат калия, оксид железа, фенол и 4-нитрохлорбензол, добавляли 25 мл N,N -диметилформамида и перемешивали при температуре 130°C . Соотношение реагентов (мольное) 4-хлорнитробензол : фенол : K_2CO_3 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1,2 : 0,015$.

Хроматографический анализ проб проводили на приборе «Кристаллюкс-4000М» с пламенный ионизационным детектором и хроматографической колонкой длиной 25 метров, где в качестве неподвижной фазы использовался Se-54 (поли(диметил-94%)(дифенил-5%)(дивинил-1%)силоксан). Температура испарителя 200°C , температура колонки 200°C , температура детектора 250°C . Контроль осуществляли по процентному

содержанию исходного 4-нитробензола и конечного продукта.

Работа выполнена в рамках проекта по госконтракту П841.

Библиографический список

- 1 Whito D.M., Takekoshi T., Williams F.J. // J. Polym. Sci. **1981**. V.19. N.7. P.1635.
- 2 Radlmann E., Schmidt W., Nischk G.E. // J. Makromol. Chem. **1969**. V.130, P.45.
- 3 Канинский П.С., Абрамов И.Г., Ясинский О.А. // ЖОрХ. **1992**. 28. С.1232.
- 4 Мильто В.И., Орлов В.Ю., Соколов А.В., Миронов Г.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. **2005**. Т. 48. вып. 1. С. 95.
- 5 А.С. №1735274 Способ получения 4-нитро-N-метилфталимида / Копейкин В.В., Миронов Г.С., Орлов В.Ю., Котов А.Д. Б.И.-. **1992**, N 19
- 6 Landini D., Penso M. // J. Org. Chem. **1991**. N.56. P.421.
- 7 Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. **2002**. Т. 45 вып. 1. С. 3.
- 8 Vlasov V.M., Khalfina I.A. Book of Abst. Of Conf. "Reaction mechanisms and Organic Intermediates". S-Peterburg, **2001**. 61.
- 9 Халфина И.А., Власов В.М. // ЖОрХ. **2002**. Т. 38. № 1. С. 56.
- 10 Халфина И.А., Береговая И.В., Власов В.М. // ЖОрХ. **2003**. Т 39. № 8. С. 1175.